

## A termodinamika első főtétele

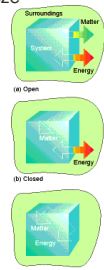
- I. A munka fogalma, térfogati és egyéb (hasznos) munka.
- II. A hő fogalma.
- III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.
- IV. A termodinamika első főtételének néhány megfogalmazása.
- V. Az entalpia fogalma, bevezetésének indoklása.
- VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.
- VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet, a Joule–Thomson-együttható.

1

## A rendszer és a környezet kapcsolata

- **rendszer:** a „világ” általunk vizsgált, valamilyen „fallal” (részben) elhatárolt része
- **környezet:** a „világ” rendszert körülvevő része

| Rendszer-típus | Anyagcsere - fajtípus                    | Energia csere - fajtípus              |
|----------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Nyílt          | Van<br>- permeábilis<br>- szabad felület | Van<br>- diatermikus<br>- mozgó fal   |
| Zárt           | Nincs<br>- impermeábilis                 | Van<br>- diatermikus<br>- mozgó fal   |
| Izolált        | Nincs<br>- impermeábilis                 | Nincs<br>- adiabatikus<br>- merev fal |



2

## A termodinamikai rendszerek típusai

- A fizikai és kémiai tulajdonságainak eloszlása alapján:
  - **homogén** (minden pontban azonosak, pl. pohár víz)
  - **inhomogén** (folytonosan változnak, pl. a légkör)
  - **heterogén** (ugrásszerűen változnak, pl. kóla jéggel)
- A tulajdonságok irányfüggése alapján:
  - **izotróp** (minden irányban azonos, pl. üveg)
  - **anizotróp** (kitüntetett irányok vannak, pl. izlandi pát)
- A rendszer fázisai alapján:
  - **egyfázisú** (pl. egy pohár tiszta víz)
  - **többfázisú** (pl. a pohár víz és fölötté zárt térben a gőz)
- A rendszer komponensei alapján:
  - **egykomponensű** (egy pohár tiszta víz, egy sókristály)
  - **többkomponensű** (pl. cukoroldat, sós cukoroldat)

3

## A rendszer tulajdonságai

- A termodinamikai rendszer tulajdonsága lehet:
  - **extenzív** sajátság: értéke a rendszer nagyságától, az anyag mennyiségétől függ (pl. tömeg, térfogat stb.)
  - **intenzív** sajátság: nem függ a rendszer nagyságától, az anyag mennyiségétől (pl. hőmérséklet, nyomás).
  - az extenzív sajátságokat tömegegységre (/g, /kg) vagy anyag-mennyiségre (/mol) átszámítva intenzív sajátságokat kapunk (pl. mólterfogat  $\text{dm}^3/\text{mol}$ ).
- A tulajdonságok értékének gyakran van **abszolút skálán megadható** (mérhető, számítható) számértéke (pl. a tömeg; a hőmérséklet 0 K-től).
- Néhány esetben csak önkényesen megválasztott 0-ponthoz viszonyított **relatív skálán** tudjuk megadni (mérni) az értékeket (pl. belső energia).

4

## A termodinamikai folyamatok

- A termodinamikai folyamatok (utak) típusai:
  - **önként** (spontán) végbemegy vs. **kikényszerített**
  - **reverzibilis** (mindig egyensúlyi állapotokon át) vs. **irreverzibilis** (nem egyensúlyi állapotokon át)
  - **izoterm** (állandó hőmérsékleten, ehhez hőcsere kell a rendszer és környezete között, hőátvezető falak) vs. **adiabatikus** (a hőcsere nincs megengedve, adiabatikus fal(ak) van(nak) a rendszerben)
  - **izobár:** állandó nyomáson (van a nyomás hatására elmozdítható/elmozduló fal, pl. a dugattyú)
  - **izoszte:** állandó térfogaton (a rendszer falai merevek, pl. az autokláv, kaloriméter-bomba)

5

## Az energia

Az energia a rendszer munkavégző képessége.

- A rendszer energiáját a **munkavégzés** megváltoztatja.
  - A munkát végző rendszer energiája csökken.
  - A rendszeren végzett munka növeli a rendszer energiáját.
- A rendszer energiája **hőcsere** révén is változhat.
- A rendszer és környezete között lehet
  - hőközlés (+) vagy hőelvonás (-): ez a rendszercentrikus előjelmegállapodás!
  - A rendszerben lejátszódó folyamat lehet:
    - **endoterm** = hőelnyelő (+) vagy **exoterm** = hőtermelő (-)

6

## I. A munka fogalma. Térfogati és egyéb hasznos munka.

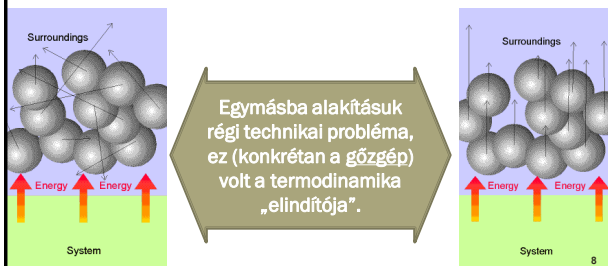
- A munka mindig egy intenzív és egy extenzív tényező szorzata.

| A munka típusa   | $dw$                | Megjegyzések                                                  | Egységek                         |
|------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| mechanikai munka | $Fds$               | $F$ a ható erő<br>$ds$ az elmozdulás (út)                     | N<br>m                           |
| térfogati munka  | $-p_{\text{ex}} dV$ | $p_{\text{ex}}$ a külső nyomás<br>$dV$ a térfogatváltozás     | Pa<br>$\text{m}^3$               |
| felületi munka   | $\gamma d\sigma$    | $\gamma$ a felületi feszültség<br>$d\sigma$ a felületváltozás | $\text{Nm}^{-1}$<br>$\text{m}^2$ |
| nyújtási munka   | $f dl$              | $f$ a feszítőerő<br>$dl$ a megnyúlás hossza                   | N<br>m                           |
| elektromos munka | $\phi dq$           | $\phi$ az elektromos potenciál<br>$dq$ a töltésváltozás       | V<br>C                           |

7

## II. A hő fogalma.

- A  $q$  hő és a  $w$  munka molekuláris értelmezése:
  - hő:** a molekulák kaotikus, azaz hőmozgása.
  - munka:** a molekulák rendezett mozgására épül.



## III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.

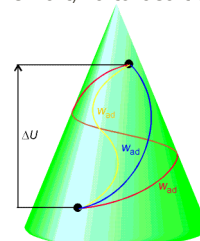
- A termodinamika precíz energiafogalmat igényel:
  - kizárja a rendszernek, mint makroszkopikus testnek a külső erőktől (mozgási) vagy erőterektől (gravitációs, elektromos, stb.) származó energiáját,
  - csak a rendszernek hőcserével és/vagy munkavégzéssel megváltozó energiátartalmát vizsgálja.
- Ez a **belső energia** ( $U$ ): a rendszert alkotó atomok, molekulák kinetikus (rotációs, vibrációs, transzlációs) és (rendszeren belüli kölcsönhatási) potenciális energiája.
- [A külső erőter okozta potenciális vagy a makroszkopikus mozgási energia nem része a belső energiának. Pl. a cukor égéshője, a tej „kalória-tartalma” azonos egy nyugvó polcon vagy a mozgó vonaton, fent a hegytetőn vagy lent a bányában.]

9

## III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.

- Az  $U$  állapotfüggvény és **extenzív** sajátság (viszont az  $n = 1$  mol-ra vonatkoztatott  $U_m$  már **intenzív**!).
- Abszolút értéke nem ismert, változásait számítjuk.

- Egységei:
  - $1 \text{ Nm} = 1 \text{ joule (J)}$
  - $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

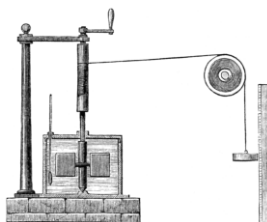


10

## III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.



James Prescott Joule  
(1818-1889)  
angol fizikus



Joule berendezése a hő mechanikai egyenértékének meghatározására, 1845

11

## IV. A termodinamika I. főtétele.

- Zárt rendszer belső energiája állandó, amíg azt munkavégzés vagy hőcsere nem változtatja meg.
  - A rendszer belső energiájának változását a végzett munka és a hőcsere mértéke adja meg:
    - $\Delta U = q + w$  (rendszercentrikus előjelekkel).
- A belső energia  $\Delta U$  megváltozása csak a kezdeti- és végállapottól függ:
  - $\Delta U = U_f - U_i$  (= állapotfüggvény)
- Az energiamegmaradás elve:
  - energia a semmiből nem keletkezik és nem semmisül meg.
- Elsőfajú *perpetuum mobile* nem készíthető.

Nem levezethető: általános, kivétel nélküli tapasztalat!

12

## IV. A termodinamika I. főtétele. Munkavégzés

- $U$  változ(tat)ása:
  - munka(végzés) és/vagy
  - hőátmenet (hőcsere)
- **Munkavégzés:**
  - A munka (általánosan) = erő  $\times$  elmozdulás (Nm)  
 $dw = -F dz$
  - A térfogati munka = nyomás  $\times$  térfogatváltozás (liter $\times$ atm)  
 $dw = -p_{\text{ex}} A dz = -p_{\text{ex}} dV$
  - A munka számítása: integrálással.

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$$

13

## IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- **Hő (hőcsere, hőátmenet):**
  - (az egyszerűség kedvéért zárjunk ki mindenféle – térfogati, elektromos stb. – munkavégzést)
- A  $q$  hő (hőfelvétel vagy -leadás) állandó térfogat (izochor folyamat) esetén a rendszer  $U$  belső energiájának változásával egyenlő:

$$dU = dq_V \quad (\text{ahol } V \text{ állandó térfogatot jelent})$$

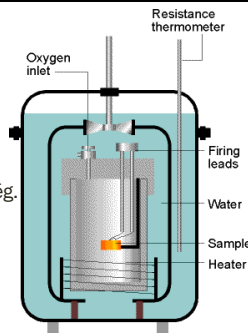
- A helyzet és a feladat egyszerű és világos:  $q$ -t állandó  $V$  mellett meg kell mérni.
- Ennek módszere a kalorimetria, eszköze rendszerint a **bombakaloriméter**.

14

## IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- **Bombakaloriméter:**
  - állandó térfogatú acéledény,
  - adiabatikusan szigetelt (nincs hőcsere a környezettel),
  - a bemért anyag a nagy oxigén-feleslegben, elektromos gyújtás hatására másodpercek alatt elég.
  - Mérjük a  $\Delta T$  hőmérséklet-növekedést, s ha külön meghatározzuk a kaloriméter  $C$  hőkapacitását (ismert égéshőjű anyag elégetésével), akkor:

$$q = C \Delta T$$



15

## IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- A **hőkapacitás** ( $C_V$  és  $C_p$ ) nagyon fontos fogalom!
- Értéke függ az anyagi minőségtől és a körülményektől:
  - $V$ -től és
  - $p$ -től.
  - Két eset van: vagy  $V$ , vagy  $p$  állandó.
  - Ha  $V$  állandó, akkor az ún. állandó térfogatú  $c_V$  hőkapacitás az  $U$  belső energia  $T$  szerinti parciális deriváltja:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- [A parciális derivált (itt): egy változó hatásának mértéke az anyagi rendszer valamely értékére – a többi változó állandósága mellett.]

16

## IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Az állandó térfogaton vett hőkapacitás „változatai”:
  - $C_V$ : hőkapacitás (tetszőleges mennyiségre); extenzív
  - $C_{V,m}$ : moláris hőkapacitás ( $n = 1$  mol-ra); intenzív
  - $c_V$ : fajlagos hőkapacitás (fajhő) (1 g-ra); intenzív

| Substance  | $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ | Substance | $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| Aluminum   | 900                               | Ice       | 2100                              |
| Iron/steel | 450                               | Wood      | 1700                              |
| Copper     | 380                               | Nylon     | 1700                              |
| Brass      | 380                               | Rubber    | 1700                              |
| Zinc       | 380                               | Marble    | 880                               |
| Silver     | 230                               | Concrete  | 850                               |
| Mercury    | 140                               | Granite   | 840                               |
| Tungsten   | 135                               | Sand      | 800                               |
| Platinum   | 130                               | Glass     | 670                               |
| Lead       | 130                               | Carbon    | 500                               |
| Hydrogen   | 14000                             | Ethanol   | 2400                              |
| Air        | 718                               | Paraffin  | 2100                              |
| Nitrogen   | 1040                              | Water     | 4186                              |
| Steam      | 2000                              | Sea water | 3900                              |

17

## V. Az entalpia.

Entalpia,  $H$ : az állandó nyomáson végbemenő folyamatok leírására szolgáló állapotfüggvény.

- $\Delta H$ : az állandó nyomáson bekövetkező hőcsere, feltéve, hogy nincs egyéb munkavégzés.
- Definíciója:  $H = U + pV$
- (A reakciók térfogatváltozása miatt megkerülhetetlen térfogati munkát tartalmazza  $U$ -hoz képest.)
- állapotfüggvény:  $\Delta H = H_f - H_i$
- extenzív (viszont az  $n = 1$  mol-ra vonatkoztatott  $H_m$  már intenzív!)
- abszolút értéke nem ismert, önkényes skála van.

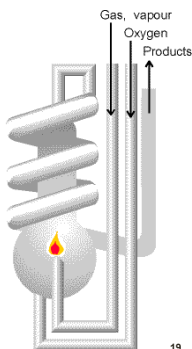
- [Fontos:  $\Delta H$  az állandó nyomáson, míg  $\Delta U$  az állandó térfogaton bekövetkező hőcsere.]

18

## V. Az entalpia.

Az entalpiaváltozás meghatározása:

- I, s fázisban  $\Delta V$  rendszerint kicsi, ekkor  $H_m \approx U_m$ .
- gázfázisban: **lángkaloriméter** (gáz+O<sub>2</sub>)
  - állandó nyomású csőspirál,
  - adiabatikus (hőszigetelt),
  - folytonos gáz + O<sub>2</sub> bevezetés,
  - folytonos égés,
  - folytonos égéstermék elvezetés.



19

## V. Az entalpia.

- Az entalpia hőmérsékletfüggése: a  $H = f(T)$  függvény meredeksége = **hőkapacitás állandó nyomáson**;  $C_p$ .
- A  $C_p$  változatai – mint a  $C_v$  esetén:
  - $C_p$ : hőkapacitás (tetszőleges mennyiségre) – **extenzív**
  - $C_{p,m}$ : **moláris** hőkapacitás ( $n = 1$  mol-ra) – **intenzív**
  - $c_p$ : **fajlagos** hőkapacitás (**fajhő**) (1 kg-ra) – **intenzív**

20

## V. Az entalpia.

- A  $C_p$  hőkapacitás ismeretében számítható egy adott rendszer  $H$  entalpiája egy újabb hőmérsékleten:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- A gyakorlatban ennél fontosabb egy folyamat (egy kémiai reakció)  $\Delta_r H$  entalpiaváltozásának változása a hőmérséklettel. Ez a változásban részt vevő anyagok hőkapacitásának felhasználásával, azok előjellel vett (algebrai) összegéből számítható:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

- A termokémiában ez lesz a **Kirchhoff-tétel**.

21

## VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

- Ha  $V \rightarrow V + dV$  (állandó  $T$ -n), akkor  $U \rightarrow U'$ , ez általános felírasmódban:

$$U' = U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

- Ha  $T$  értéke  $T + dT$ -re nő (állandó  $V$ -n), akkor [hasonlóan]:

$$U' = U + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- Tegyük fel, hogy  $V$  és  $T$  változása is infinitezimális, így:

$$U' = U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- teljes differenciál:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

22

## VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

A két parciális deriváltak fizikai tartalma van:

- $(\partial U / \partial V)_T = \pi_T$ , a **belső nyomás** ( $U$  változása  $V$ -vel).
- $(\partial U / \partial T)_V = C_V$ , a **molhő állandó térfogaton**.

Ezek alapján egyenletünk  $dU$ -ra:  $dU = \pi_T dV + C_V dT$

➢  $C_V$  mindig pozitív.

➢  $\pi_T$  értéke várhatóan más lesz tökéletes és reális gáz esetén. Az utóbbiakban a részecskék közötti vonzó és taszító erők következtében van belső nyomás, tökéletes gázban nincs.

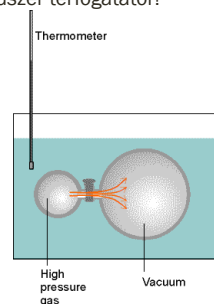
23

## VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

- **Joule-kísérlet**: hogyan függ  $U$  a rendszer térfogatától?

- A gáz vákuummal szemben **izoterm** úton expandált: Joule **nem tapasztalt hőmérséklet-változást**.

- Következtetése:  $U$  nem függ a térfogattól, azaz  $(\partial U / \partial V)_T = \pi_T = 0$  (tökéletes gáz esetén igaz).



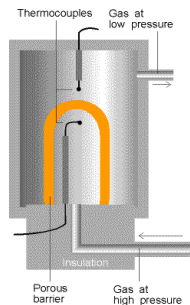
24

## VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet.

- A gáz fojtáson (porózus falon) át expandál: kiterjedés közben lehül (hőszigetelt, azaz **adiabatikus** feltételek mellett). Ez az ún. **Joule–Thomson-hatás**.

- Mértéke: az adiabatikus **Joule–Thomson-együttható** ( $\mu$ ):

$$\mu = (\partial T / \partial p)_H$$



## VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet.

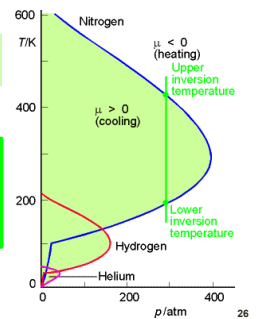
- Reális gázoknál  $\mu$  rendszerint nem 0. Értéke a hőmérséklettől is függ, sőt előjelet is válthat:

- ha  $\mu > 0$ , akkor a gáz kiterjedéskor **lehül**,

- ha  $\mu < 0$ , akkor a gáz kiterjedéskor **felmelegszik**.

- A  $T_i$  inverziós hőmérséklet alatt  $\mu$  mindig  $< 0$ ,

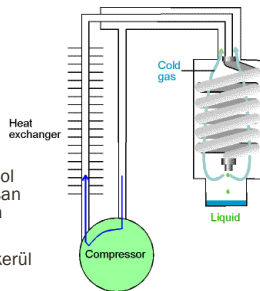
- de van egy másik  $T_i$  is, ahol  $\mu$  ismét előjelet vált.



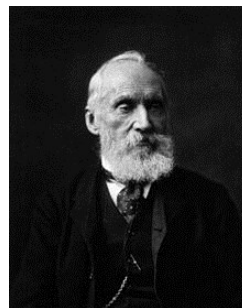
## VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet.

- A Joule–Thomson-hatás és a **kompressziós hűtőgépek**:

- Elektromos munkával a kompresszorban összenyomjuk a gázt, ekkor felmelegszik.
- A külső/hátsó hűtőbordákon a komprimált gáz lehül a szoba hőmérsékletére (ekkor „fűti” a szobát).
- A szobahőfokú sűrített gázt bevezetjük a belső hűtőterbe, ahol az fojtáson keresztül adiabatikusan kiterjed: maga is lehül, egyúttal a hűtőteret is lehűti.
- A lehűlt, kis nyomású gáz visszakerül a kompresszorba és a ciklus kezdődik elölről.



27



William Thomson  
(1824-1907)  
ír matematikus, fizikus



Lord Kelvin szobra  
Belfast, Botanikus kert

28